UEBER DAS BENACHBARTE

TETRAMIDOBENZOL

UND EINIGE

DERIVATE DER NITRANILSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

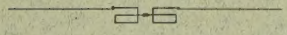
HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT DER UNIVERSITÄT

BASEL

VON

LUDWIG SCHMIDT

AUS MAGDEBURG.



FREIBURG i. B.
BUCHDRUCKEREI VON CHR. STRÖCKER.
1889.

UEBER DAS BENACHBARTE

TETRAMIDOBENZOL

UND EINIGE

DERIVATE DER NITRANILSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

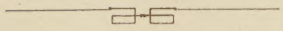
HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT DER UNIVERSITÄT

BASEL

VON

LUDWIG SCHMIDT

AUS MAGDEBURG.



FREIBURG i. B.
BUCHDRUCKEREI VON CHR. STRÖCKER.
1889.

SEINEN

LIEBEN ELTERN

IN

DANKBARKEIT

GEWIDMET

VOM

VERFASSER.

Ein Theil vorliegender Arbeit wurde schon in den Berichten der Deutschen Chem. Gesellschaft, Jahrgang XXII, Heft 10, veröffentlicht.

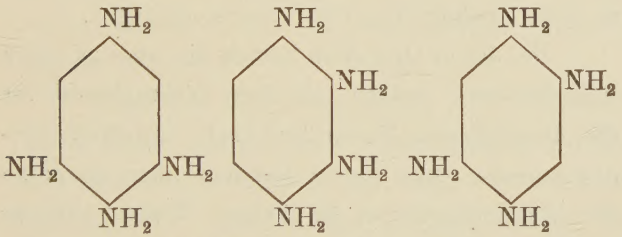
Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinen verehrten Lehrern, Herrn Professor J. Piccard, für sein reges Interesse an der Arbeit, und Herrn Professor Nietzki für die Anregung und den bewährten Rath, den er mir während meines Studiums stets zu Theil werden liess, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548826_0024

Einleitung.

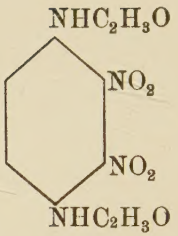
Vor ungefähr zwei Jahren wurde das symmetrische Tetramidobenzol von R. Nietzki und E. Hagenbach dargestellt, während die beiden andern theoretisch möglichen Modificationen, nämlich das asymmetrische und das benachbarte Tetramidobenzol:



asymmetr. Tetramidob. benachb. Tetramidob. symmetr. Tetramidob.

bis jetzt noch unbekannt geblieben waren.

Um nun zu dem benachbarten Tetramidobenzol zu gelangen, gingen eben genannte Forscher von dem Dinitrodiacetyl-p-Phenylendiamin:



aus, von welchem sie die Acetylgruppen durch Verseifen mit verdünnter Schwefelsäure abspalten wollten, um dann das entstandene Dinitro-p-Phenylendiamin:

$$C_6H_2(NH_2)_2(NO_2)_2$$

zu reduciren.

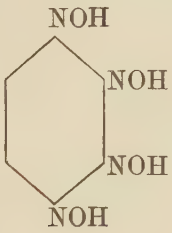
Dieses Abspalten der Acetylgruppen gelang jedoch nicht, in Folge dessen versuchten sie durch directe Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure zu dem gewünschten Producte zu gelangen.

Bei dieser Operation kamen sie aber zu einer Anhydrobase, welche als das Diaethylenderivat des benachbarten Tetramidobenzol aufgefasst werden musste. Aus dieser konnten aber ebenfalls die Aethenylgruppen in keiner Weise entfernt werden.

Der Grund des Nichtgelingens dieser Darstellung aus dem Dinitrodiacetyl-p-Phenylendiamin liegt hauptsächlich darin, dass sich die beiden Nitrogruppen hier in o-Stellung befinden und daher ziemlich labil sind.

Um nun dasselbe auf eine andere Art herzustellen, bin ich, auf Anregung des Herrn Professor Nietzki, von dem Dichinoyltetroxim, das von H. Goldschmidt und J. Strauss[1] dargestellt worden ist, ausgegangen.

Das von den letzten Herren durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Dinitrosoresorcin dargestellte Dichinoyltetroxim:



musste bei der Reduction, wenn dieselbe in normaler Weise verlief, das benachbarte Tetramidobenzol liefern.

Dass das Dinitrosoresorcin, oder in diesem Falle besser gesagt, das Dichinoyldioxim, wirklich die benachbarte Stellung, und nicht, wie man früher glaubte, die symmetrische Formel besitzt, hat St. von Kostaneki[2] vor zwei Jahren genügend bewiesen.

Es ist also demnach kein Grund mehr vorhanden, für das hieraus entstehende Product eine

[1] Berl. Ber. XX, 1607.

[2] Berl. Ber. X, 3133.

andere Constitution als die benachbarte, anzunehmen.

Zur Darstellung meines Ausgangsmaterials bediente ich mich des käuflichen Dinitrosoresorcins, welches gegenwärtig in grosser Reinheit in den Handel kommt.

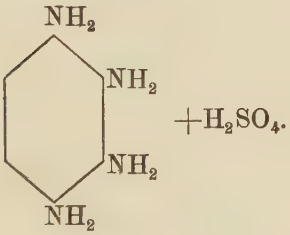
Dasselbe färbt mit Eisenbeize präparirte Baumwolle intensiv dunkelgrün und hat deshalb den Namen Solidgrün oder Chlorine erhalten. Es krystallisirt in gelbbraunen Blättchen und verpufft ungefähr bei 115° C., weshalb es in den Handel nur in Form einer Paste vorkommt.

Die käufliche Paste wurde, nachdem lhr Trockengehalt bestimmt war, zuerst in einem Mörser mit verdünntem Weingeist angeschlemmt, alsdann mit einem genügenden Ueberschuss von Alkohol versetzt und auf dem Wasserbade erhitzt.

Das Dinitrosoresorcin blieb fast ungelöst, erst nach Zugabe von salzsaurem Hydroxylamin begann die Mischung nach und nach vollständig klar zu werden. Die Lösung wurde sodann von dem wenig unveränderten Dinitrosoresorcin abfiltrirt und etwa 24 Stunden stehen gelassen.

Hierbei fiel schon das Dichinoyltetroxim in einem feinen krystallinischen Niederschlag aus, um es jedoch fast vollständig zu gewinnen, setzte man zu dem Filtrat Wasser, in welchem es ganz unlöslich ist und daher gut ausgeschieden werden konnte.

Tetramidobenzol:



Nachdem das Dichinoyltetroxim gut mit Wasser ausgewaschen war, wurde es noch feucht in saure Zinnchlorürlösung eingetragen.

Für 50 gr. des angewandten Tetroxims bediente ich mich einer Lösung von 200 gr. Zinnsalz in 300 gr. concentrirter Salzsäure.

Das Eintragen der Substanz kann nur ganz allmählich in kleinen Portionen, unter gutem Umrühren geschehen, damit jedwede Klumpenbildung vermieden wird, welche sonst an der betreffenden Stelle sofort eine Schwarzfärbung derselben bewirkt. Da sich eine hohe Temperatur für schädlich

erwies, ist es rathsam, die Reduction nur unter guter Wasserkühlung vorzunehmen.

Sobald nun ungefähr die Hälfte der Substanz vorsichtig eingetragen ist, fügt man etwas metallisches Zinn hinzu, um das gebildete Chlorid wieder zu Chlorür zu reduciren.

Die Abscheidung des Reductionsproductes bereitete anfangs einige Schwierigkeiten.

Einmal krystallisirte höchst wahrscheinlich das Zinndoppelsalz in sehr schönen langen Nadeln heraus, doch war es unmöglich, dasselbe der Reinigung zu unterziehen, und ein Abdampfen der durch Schwefelwasserstoff entzinnten Lösung bewirkte ein Verschmieren der Substanz.

Um nun das Tetramidobenzol aus der Lösung abzuscheiden, versuchte ich es als schwefelsaures Salz zu fällen.

Zu diesem Zwecke versetzte ich die Reductionsflüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure und darauf mit ziemlich viel Alkohol, hierbei fiel ein schwerlösliches Sulfat in einem Gemisch von Krystallen, nämlich in nahezu farblosen Blättchen und Nadeln aus.

Das Salz ist sowohl in kaltem, wie in heissem Wasser, ausserordentlich schwer löslich und konnte nicht direct umkrystallisirt werden.

Uebergiesst man es aber mit wenig concentrirter Salzsäure, so löst es sich in derselbeu leicht auf und fällt auf Zusatz von Wasser nicht wieder aus.

Bei dieser Operation schied sich einmal beim Erkalten der Lösung ein in schönen Nadeln krystallisirendes Product aus, welches höchst wahrscheinlich ein Gemisch des salzsauren, sowie schwefelsauren Salzes war.

Dasselbe konnte jedoch nicht wieder untersucht werden, weil es zu leicht löslich war und daher nicht gereinigt werden konnte.

Um das schwefelsaure Salz zur Analyse rein zu erhalten, wurde es in der vorhin angegebenen Weise gelöst, mit etwas verdünnter Schwefelsäure versetzt und hieraus mit Alkohol gefällt; das auf diese Weise gereinigte Salz wurde bei 100° C. getrocknet.

Die Analyse zeigte, dass hier ein zweisäuriges Sulfat des Tetramidobenzols, welches in fast farblosen Blättchen krystallisirt, von der Formel:

$$C_6H_2(NH_2)_4H_2SO_4$$

vorlag.

Die Elementaranalyse gab folgende Resultate:

0,2348 gr. Substanz gaben 0,2602 gr. Kohlensäure und 0,1214 gr. Wasser.

0,3006 gr. Substanz gaben 0,3342 gr. Kohlensäure und 0,1502 gr. Wasser.

0,1782 gr. Substanz gaben bei 731 mm Bar. und bei 17° C. 37 ccm Stickstoff.

0,1982 gr. Substanz gaben bei 735,5 Bar. und bei 15° C. 40,3 ccm Stickstoff.

0,2380 gr. Substanz gaben 0,2408 gr. schwefelsauren Baryt.

0,2976 gr. Substanz gaben 0,2950 gr. schwefelsauren Baryt.

Berechnet:

C	=	30,50 %
H	=	5,09 %
N	=	23,72 %
H_2SO_4	=	41,52 %.

Gefunden:

		I	II	III	IV	V	VI	
C	=	30,19	30,31	—	—	—	—	%
H	=	5,7	5,52	—	—	—	—	%
N	=	—	—	23,62	23,54	—	—	%
H_2SO_4	=	—	—	—	—	42,01	41,66	%.

Viersäuriges Sulfat:

$C_6H_2(NH_2)_4,2H_2SO_4$.

Versetzt man die salzsaure Lösung des Sulfates bei Umkrystallisiren mit einem genügenden Ueberschuss von Schwefelsäure, so erhält man ein Product, das in fast farblosen kleinen Nadeln krystallisirte. Dasselbe geht aber beim Auswaschen mit reinem Alkohol wieder in die andere Modification, nämlich in das zweisäurige Sulfat über.

Es ist daher unbedingt nöthig, dass man dieses Salz mit stark schwefelsäurehaltigem Alkohol behandelt und nachher erst mit etwas Aether die überschüssige Schwefelsäure auswäscht.

Das auf diese Art rein erhaltene Product wurde bei 100° C. getrocknet und der Analyse unterworfen, welche zeigte, dass ein viersäuriges Sulfat von folgender Formel:

$$C_6H_2(NH_2.)_4 2H_2SO_4$$

vorlag.

0,1766 gr. Substanz gaben bei 737 mm Bar. und bei 20° C. 26,7 ccm Stickstoff.

0,2638 gr. Substanz gaben 0,3654 gr. schwefelsauren Baryt.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I	II
N	= 16,76 %	17,16	— %
H_2SO_4	= 58,68 %	—	58,22 %.

Ein Zweifel in der Richtigkeit dieser Formel kann nicht vorliegen, denn erstens sagt dies schon die Stickstoffanalyse, zweitens liegen die Zahlen zwischen diesem und dem dreisäurigen Sulfat, um ziemlich zehn Procent der berechneten Schwefelsäure auseinander.

Um nun zu der freien Base zu gelangen, schlug ich unter Anwendung aller Vorsichtsmassregeln verschiedene Wege ein, doch führten dieselben leider nicht zu dem gewünschten Ziele, weil sich das freie Tetramidobenzol sofort an der Luft oxydirt.

Die übrigen Salze dieser Base konnten der Analyse nicht unterzogen werden, weil dieselben

zu leicht löslich und daher nicht in geeigneter Form erhalten werden konnten.

Versetzt man eine salzsaure Lösung des Sulfates mit verdünnter wässriger Pikrinsäure, so fällt ein in schönen goldgelben Blättchen krystallisirendes Pikrat aus, welches sich aber schon beim Reinigen mit Wasser zersetzt. Man stellte dasselbe nun aus analysenreinen Substanzen dar, um ein Umkrystallisiren zu vermeiden. Leider war diese Manipulation ebenfalls vergeblich, denn das Pikrat zerfiel beim Trocknen bei 100° C. vermuthlich unter teilweiser Reduktion der Pikrinsäure.

Durch Einwirkung von Eisenchlorid oder Platinchlorid auf eine salzsaure Lösung des Sulfates wird dieselbe intensiv braun gefärbt, doch findet eine Ausscheidung von Krystallen nicht statt. Es tritt also hier im Gegensatz zu der symmetrischen Modification durch Oxydationsmittel keine characteristische Imidverbindung auf.

Als o-Verbindung reagirt das Tetramidobenzol mit o-Dicetonen, unter Bildung der Azine oder Chinoxaline, welche sich jedoch fast alle nicht umkrystallisiren liessen.

Der Grund desselben liegt höchst wahrscheinlich in der leichten Oxydationsfähigkeit des Tetramidobenzols.

Eine Ausnahme macht das später beschriebene Tetramethyldichinoxalin.

Tetramidobenzol und Diacetyl.

Tetramethyldichinoxalin.

Durch Einwirkung des von Pechmann[1] vor ungefähr zwei Jahren dargestellten Diacetyls:

$$\begin{matrix} CH_3CO \\ | \\ CH_3CO \end{matrix}$$

auf o-Diamine, gelangte man zu einer Körperklasse, welche mit dem Namen Chinoxaline belegt wurde.

Es war nun anzunehmen, dass dasselbe auch hier mit dem Tetramidobenzol sich entweder unter Bildung eines Mono- oder Dichinoxalins vereinigen würde. Zu diesem Zwecke fügte man zu einer wässrigen Lösung von gleichen Theilen Tetramidobenzol und essigsaurem Natron einen Ueberschuss von einer concentrirten Diacetyllösung in der Wärme zu.

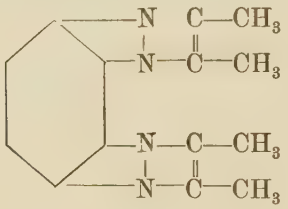
Hierbei schied sich, noch ehe die Flüssigkeit erkaltet war, ein in prachtvollen gelben Nadeln

[1] Berl. Ber. XX, 3162, XXI, 1411.

krystallisirender Körper aus, welcher durch mehraches Umkrystallisiren aus verdünntem Alcohol gereinigt werden konnte.

Die Analyse der bei 120° C. getrockneten Substanz bestätigte die Annahme, dass hier zwei Molecüle Diacetyl unter Bildung eines Dichinoxalins eingetreten sind.

Dem Körper kam also folgende Constitutionsformel zu:



Der Schmelzpunkt liegt bei 218° C.

Die Elementaranalysen gaben folgende Resultate:

0,2076 gr. Substanz gaben 0,5358 gr. Kohlensäure und 0,1158 gr. Wasser.

0,1368 gr. Substanz gaben bei 740 mm Bar. und bei 17° C. 28 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:	
	I	II
C = 70,59 %	70,35	— %
H = 5,88 %	6,16	— %
N = 23,52 %	—	23,57 %.

Lässt man auf eine salzsaure Lösung von 1 Molecül Tetramidobenzolsulfat zwei Molecüle rhodizonsaures Natron einwirken, so erhält man einen dunkelbraunen, fast schwarzen amorphen Körper.

Wegen seiner Unlöslichkeit konnte er leider nicht analysenrein erhalten werden.

Die salzsaure Lösung des Sulfates reagirte ebenfalls mit Brenztraubensäure, und zwar fällt ein gelber flockiger Niederschlag aus. Derselbe wurde abfiltrirt und versucht umzukrystallisiren, doch verhielt er sich gegen alle Lösungsmittel indifferent, löste sich jedoch sehr leicht in verdünnter Kalilauge schon in der Kälte mit gelbgrüner Farbe und konnte aus dieser Lösung mit Salzsäure wieder ausgefällt werden.

Bei dieser mehrfachen Operation wurde er aber zersetzt, weswegen er daher der Analyse nicht unterworfen werden konnte.

Um zu den Harnstoffen der aromatischen Reihe zu gelangen, bedient man sich derselben Reaction, die zur Darstellung der Carbamide in der Fettreihe Verwendung findet.

So erhält man z. B. durch Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf Anilin einen Diphenylharnstoff nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5NH_2 \\ C_6H_5NH_2 \end{matrix} + COCl_2 = \begin{matrix} C_6H_5NH \\ C_6H_5NH \end{matrix} \Big\rangle CO + 2HCl.$$

Ich versuchte nun das Phosgengas auf das Tetramidobenzol einwirken zu lassen, in der Meinung, dass hier ein Phenyldicarbamid entstünde.

Zu diesem Zwecke leitete ich in eine verdünnte salzsaure Lösung des Sulfates einige Zeit einen langsamen Strom von Kohlenoxychlorid ein.

Hierbei erwärmte sich die Lösung ziemlich stark, und es fiel nach kurzer Zeit ein grauweisser flockiger Niederschlag aus. Dieser konnte, weil er sich allen Lösungsmitteln gegenüber als unlöslich erwies, einer näheren Betrachtung nicht unterzogen werden.

Essigsäureanhydrid und Tetramidobenzol.

Triacetylmonoaethenyltetramidobenzol.

Um zu dem obengenannten Körper zu gelangen, wurde durch verschiedene Versuche festgestellt, dass sich folgendes Verfahren zur Darstellung dieses Productes am zweckmässigsten erwies.

10 gr. schwefelsaures Tetramidobenzol wurden mit 7 gr. entwässertem essigsauren Natron gemischt, die Masse mit etwas Eisessig angeschlemmt und ein genügender Ueberschuss von Essigsäureanhydrid ungefähr 12 gr. hinzugefügt. Es fand hierbei eine sehr starke Erwärmung statt.

Das Gemisch wurde längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt und ging dabei die rötlichbraune Masse nach und nach in einen fast farblosen Brei von nadelförmigen Krystallen über.

Derselbe wurde nun in Wasser gelöst, abfiltrirt und dann mehrmals auf dem Wasserbade bis zur Syrupconsistenz eingedampft.

Auf diese Weise wurde die überschüssige Essigsäure ziemlich vertrieben. Um jedoch das Product rein zu erhalten, wurde dasselbe einer öfteren Umkrystallisation aus Alcohol unterworfen.

Nach dieser mehrfachen Operation erhielt ich schliesslich den Körper in langen, seidenglänzenden, farblosen Nadeln von dem constanten Schmelzpuncte 260° C.

Die Analyse der auf diese Art gereinigten und bei 100° C. getrockneten Substanz bestätigte folgende Bruttoformel:

$$C_{14}H_{18}N_4O_4.$$

0,2292 gr. Substanz gaben 0,4588 gr. Kohlensäure und 0,1340 gr. Wasser.

0,2112 gr. Substanz gaben 0,4226 gr. Kohlensäure und 0,1204 gr. Wasser

0,1610 gr. Substanz gaben bei 742 mm Bar. und bei 20° 26,2 ccm Stickstoff.

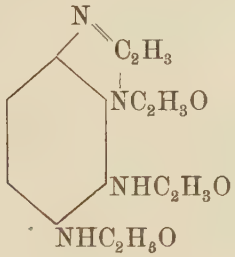
Berechnet:	Gefunden:		
	I	II	III
C = 54,90 %	54,59	55,06	— %
H = 5,88 %	6,44	6,29	— %
N = 18,30 %	–	—	18,59 %.

Anfangs war ich der Meinung, dass die durch die Analyse gefundene Formel:

$$C_{14}H_{18}N_4O_4$$

einem Tetracetyltetramidobenzol entspräche.

Diese Annahme wurde jedoch später durch die angewandten Reactionen widerlegt, und sprechen dieselben eher dafür, dass man es hier mit einer Triacetylmonoaethenylbase zu thun hat, welcher folgende Structurformel zukommt:



Nach den gefundenen Zahlen der Elementaranalyse müsste die Substanz ausserdem noch ein Wassermolekül enthalten.

Aus seiner leichten Löslichkeit in verdünnten Säuren ging hervor, dass hier kein einfaches Tetracetylderivat vorlag.

Monoaethenyldiacetyltetramidobenzol:

$C_{12}H_{14}N_4O_2$.

Löst man oben beschriebenes Product, das Monoaethenyldiacetyltetramidobenzol, in verdünnter Salzsäure auf und versetzt dann diese Lösung mit

Ammoniak, so scheiden sich nach kurzer Zeit farblose Nadeln aus.

Schon das Aussehen derselben zeigt, dass die Substanz eine Veränderung erlitten hat. Ferner merkt man es deutlich beim Zerreiben derselben in einem Achatmörser, denn erstere wurden bei dieser Operation sehr stark electrisch, während letztere diese Eigenschaft nicht besass.

Der Körper wurde bei 120° C. getrocknet und zeigte einen Schmelzpunct von 176° C.

Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser erhielt man den Körper in reinem Zustande und führten die Analysen zu folgender Bruttoformel:

$$C_{12}H_{14}N_4O_2.$$

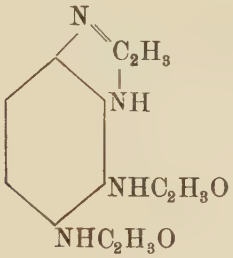
0,1542 gr. Substanz gaben 0,3294 gr. Kohlensäure und 0,0878 gr. Wasser.

0,1320 gr. Substanz gaben bei 724 mm Bar. und bei 14° C. 25,8 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:	
	I	II
C = 58,54 %	58,23	— %
H = 5,69 %	6,29	— %
N = 22,35 %	—	22,25 %.

Es war somit eine Acetylgruppe abgespalten und der Körper gleichzeitig wasserfrei geworden.

Der neuen Substanz kam daher folgende Constitutionsformel zu:



Wie schon früher bemerkt, glaubte ich anfangs, dass das vorliegende Acetylproduct ein Tetraacetylderivat sei.

Diese Ansicht wurde jedoch durch die leichte Löslichkeit in verdünnten Säuren widerlegt, und drängte sich daher nun die Meinung auf, dass dasselbe nichts anderes wäre, als das Acetat der letzten Base.

Diese Annahme wurde aber dadurch hinfällig, dass durch das blosse Auflösen des mit verdünnter Salzsäure behandelten Körpers in Essigsäure nicht wieder das ursprüngliche Acetylderivat entstand, sondern der Körper vollständig unverändert blieb.

Wäre es also ein gewöhnliches Acetat gewesen, so hätte das Diacetylmonoaethenyltetramidobenzol ohne weiteres in die bei 260° C. schmelzende Base übergehen müssen. Da dies aber nicht der Fall war, so probirte ich den bei 176° C. schmelzenden Körper wieder mit Essigsäureanhy-

drid zu acetyliren, welches auch ohne Schwierigkeit gelang.

Es wurde dadurch die bei 260° C. schmelzende Base zurückgebildet.

Hierdurch ist wohl genügend bewiesen, dass das ursprüngliche Acetylderivat weder ein Tetracetyltetramidobenzol, noch ein Acetat der Diacetylmonoaethenylbase ist.

Man ist daher wohl berechtigt anzunehmen, dass bei dem vorher beschriebenen Körper ein krystallwasserhaltiges Triacetylmonoaethenyltetramidobenzol vorliegt.

Pikrat:

$C_{12}H_{14}N_4O_2.C_6H_2(NO_2)_3OH.$

Versetzt man eine heisse wässrige Lösung des Monoaethenyldiacetyltetramidobenzols mit einer ebenfalls wässrigen aber stark verdünnten Lösung von Pikrinsäure, so fällt ein in schönen gelben Nadeln krystallisirendes Pikrat aus.

Dasselbe liess sich ohne jedwede Schwierigkeiten durch Umkrystallisiren aus Wasser vollständig analysenrein erhalten.

Es wurde bei 100° C. getrocknet und zeigte beim Zerreiben im Achatmörser stark electrische Eigenschaften.

Die Elementaranalyse gab folgende Resultate und zeigte, dass hier ein Pikrat von folgender Formel:

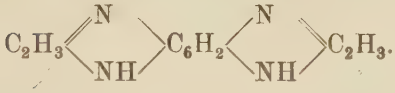
$C_{12}H_{14}N_4O_2.C_6H_3(NO_2)_3OH$

entstanden war.

0,1852 gr. Substanz gaben 0,3112 gr. Kohlensäure und 0,0672 gr. Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
C = 45,47 %	45,73 %
H = 3,57 %	4,00 %.

Diaethenyltetramidobenzol:



Versetzt man eine wässrige Lösung des Triacetylmonoaethenyltetramidobenzols oder auch der daraus hergestellten Monoaethenyldiacetylbase mit verdünnter Schwefelsäure und dampft diese Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis zur Syrupconsistenz ein, so erhält man auf Zusatz von Alkohol hieraus ein in fast farblosen Nadeln krystallisirendes Sulfat.

Dieses wurde durch Lösen in verdünnter Schwefelsäure und nachherigem Fällen mit Alkohol gereinigt und der Analyse unterzogen.

Dieselben gaben jedoch keine genauen Resultate, was wohl auf ein Gemisch verschiedener schwefelsäurehaltiger Salze zurückzuführen war. Um diesen Unannehmlichkeiten nun aus dem Wege zu gehen, löste ich das Sulfat nochmals in Wasser

und fällte aus dieser Flüssigkeit mit Ammoniak die freie Base.

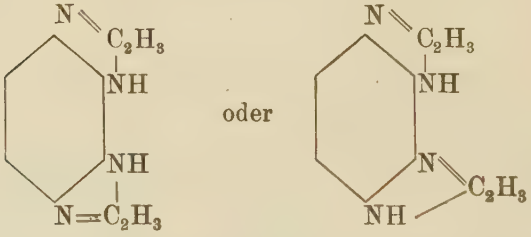
Diese bildet schöne farblose Nadeln, ist aber mit keinem der vorher beschriebenen Körper identisch.

Ihr Schmelzpunct liegt bei 145° C. Mit Chromsäurelösung behandelt, bildet es ein in schönen Blättchen krystallisirendes Chromat.

Die Analysen führten zu der Formel:

$$C_{10}H_{10}N_4,$$

also zu der eines Diaethenyltetramidobenzols:



0,2130 gr. Substanz gaben 0,5032 gr. Kohlensäure und 0,1122 gr. Wasser.

0,1754 gr. Substanz gaben bei 736,6 mm Bar. und bei 15° C. 45,6 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:	
	I	II
C = 64,51 %	64,41	— %
H = 5,37 %	5,82	— %
N = 30,10 %	—	30,01 %.

Pikrat:

$C_{10}H_{10}N_4.2(C_6H_2(NO_2)_3OH)$.

Setzt man zu einer wässrigen Lösung des Diaethenyltetramidobenzols eine wässrige Pikrinsäurelösung, so fällt ein in schönen, gelben Nadeln krystallisirendes Pikrat aus. Dasselbe konnte, da es in Wasser völlig unlöslich war, gut ausgewaschen werden.

Eine analysenreine Substanz wurde durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Weingeist erhalten.

Die Elementaranalyse gab folgende Resultate und führte zu der Formel:

$C_{10}H_{10}N_4 2(C_6H_2(NO_2)_3OH)$.

0,1932 gr. Substanz gaben 0,2920 gr. Kohlensäure und 0,0508 gr. Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
C = 40,99 %	41,20 %
H = 2,48 %	2,89 %.

Platindoppelsalz:

$C_{10}H_{10}N_4(HCl)_2PtCl_4$.

Versetzt man eine concentrirte salzsaure Lösung dieser Base mit Platinchlorid, so erhält man einen in schönen gelben Nadeln krystallisirenden Körper, derselbe wurde bei 135° C. getrocknet und gab die Analyse folgende Zahlen:

0,3016 gr. Substanz gaben 0,0984 gr. Platin.

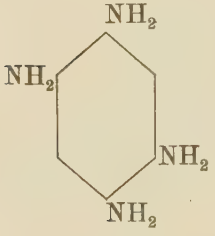
Berechnet:	Gefunden:
Pt = 32,60 %	32,62 %.

Hieraus ergiebt sich die Formel:

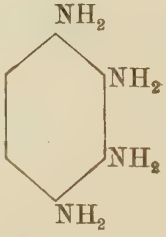
$$C_{10}H_{10}N_4(HCl)_2PtCl_4.$$

Theoretische Schlussbetrachtungen.

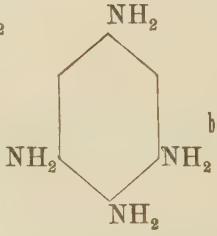
Wie aus nachstehenden Constitutionsformeln leicht ersichtlich, sind für das Tetramidobenzol drei verschiedene Modificationen möglich, nämlich die symmetrische, die benachbarte und die asymmetrische:



symmetr. Tetramidob.



benachb. Tetramidob.



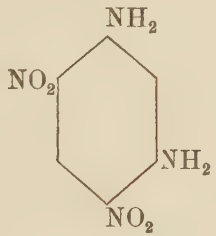
asymmetr. Tetramidob.

Die erste, die symmetrische Modification wurde von R. Nietzki und E. Hagenbach aus dem m-Phenylendiamin dargestellt.

Aus dieser Bildungsweise liess sich jedoch nicht direct die Constitution beweisen, denn man wusste nicht mit Sicherheit, welche Stellungen die einzuführenden Nitrogruppen einnehmen würden.

Der Beweis, dass die oben angegebene Modification gebildet war, lieferte nun R. Nietzki[1] dadurch, dass er das Tetramidobenzol in die Nitranilsäure, deren Constitution bekannt ist, überführte.

Hierdurch war also mit Sicherheit bewiesen, dass die beiden Nitrogruppen des Dinitro-m-Phenylendiamins auch hier in p-Stellung zu den Amidogruppen eingetreten waren.

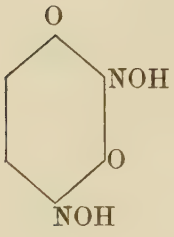


Das benachbarte Tetramidobenzol erhielt ich, wie vorher mitgetheilt, aus dem Dinitrosoresorcin, welches nach den Beweisführungen von St. v. Kostaneki[2], nicht wie früher angenommen, die symmetrische, sondern die benachbarte Formel:

---

[1] Berl. Ber. XX, 2114.

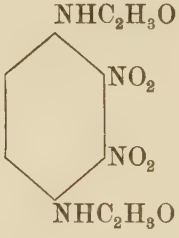
[2] Berl. Ber. XX, 3133.



besitzt.

In Folge dessen unterliegt es wohl keinem Zweifel, dass durch die Reduction dieses Productes das entsprechende Tetramidobenzol entsteht.

R. Nietzki und E. Hagenbach erhielten durch Reduction des Dinitrodiacetyl-p-Phenylendiamins:



mit Zinnchlorür und Salzsäure ein Diaethenyltetramidobenzol dem nach allen vorliegenden Thatsachen die benachbarte Stellung zugeschrieben werden musste.

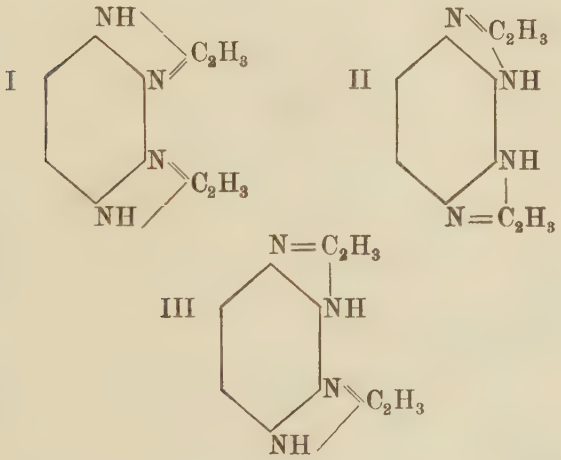
Dasselbe stimmt mit der von mir dargestellten Base, welcher ebenfalls die benachbarte Stellung zukommt, in keiner Weise überein, denn diese schmilzt bei 145° C. und jene bei 210° C.

Ferner unterscheidet sich die früher beschrie-

bene Base von der letzteren dadurch, dass sie sowohl im freien Zustande, als auch in Form ihrer Salze, ein nicht zu entfernendes Wassermolecül enthält.

Dieses verschiedene Verhalten der Basen ist nun auf keine andere Weise zu erklären, als dass hier in dem Diaethenyltetramidobenzol eine verschiedene Lagerung der zwei secundären und tertiären Stickstoffatome im Molecüle vorliegt.

Es fände daher eine Isomerie in dem Sinne der nachstehenden Constitutionsformeln statt.



Für den aus Dinitrodiacetyl-p-Phenylendiamin dargestellten Körper ist wohl die Formel I die wahrscheinlichste, während die Constitution der aus Tetramidobenzol erhaltenen wenig Anhaltspuncte liefert.

Ueber einige Derivate der Nitranilsäure.

Einleitung.

Im Jahre 1877 fand R. Nietzki[1] durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine ätherische Lösung von Hydrochinon das Dinitrodioxychinon, welches er wegen seiner Analogie zur Choranilsäure mit dem Namen Nitranilsäure belegte.

Ungefähr 6 Jahre später stellte derselbe Forscher die Nitranilsäure aus dem Dinitrohydrochinon durch Behandlung mit kalter rauchender Salpetersäure dar[2].

Eine Verbesserung dieser Methode wurde einige Zeit später von R. Nietzki und Benkiser[3] angegeben, und zwar bestand diese darin, dass sie von dem Diacetylhydrochinon ausgingen, welches sie unter bestimmten Bedingungen, zuerst mit Sal-

[1] Berl. Ber. X, 2147.

[2] Ann. chem. Pharm. 216. 217.

[3] Berl. Ber. XVIII, 499.

petersäure, später mit concentrirter Schwefelsäure behandelten.

Von Hermann[1] wurde die Nitranilsäure durch Einwirkung von roher rauchender Salpetersäure auf Chinonhydrodicarbonsäure dargestellt.

Hantzsch[2] erhielt dieselbe aus der Dioxychinonterephtalsäure, indem er rauchende Salpetersäure darauf einwirken liess, wobei die Reaction nach folgender Gleichung verlief:

$$C_6O_2(OH)_2(COOH)_2+2HNO_3=$$
$$C_6O_2(OH)_2(NO_2)_2+2CO_2+2H_2O.$$

Ein Jahr später stellte nun R. Nietzki[3] dieselbe aus dem symmetrischen Tetramidobenzol dar.

Zu diesem Zwecke führte er dasselbe mit verdünnter Salpetersäure in das Diimidodiamidobenzolnitrat:

$$C_6H_2(NH)_2(NH_2HNO_3)_2$$

über. Dieses trug er in concentrirte Schwefelsäure ein, und erwärmte das daraus entstandene Product mit verdünnter Kalilauge. Es trat ein starker Ammoniakgeruch auf und fiel hierbei ein in schönen, goldgelben Nadeln krystallisirender Körper aus, welcher das Kalisalz der Nitranilsäure war.

R. Nietzki und F. Schmidt[4] stellten es später noch durch Einwirkung von gewöhnlicher Salpetersäure auf Dioxychinon dar.

---

[1] Annalen 211, 342.

[2] Berl. Ber. XIX, 2399.

[3] Berl. Ber. XX, 2116.

[4] Berl. Ber. XXI, 2174.

Vor zwei Jahren erhielt nun J. U. Nef die Nitranilsäure aus dem Chloranil, in welchem zwei Chloratome gegen andere Gruppen sehr leicht ersetzbar sind, durch Einwirkung von Kalium- oder Natriumnitrit. Um nun zu meinem Ausgangsmaterial zu gelangen, bediente ich mich der letzten Methode und verfuhr dabei folgendermassen:

Ich setzte zu diesem Zwecke eine heisse Lösung von Chloranil in Alkohol unter Umschütteln zu einer concentrirten wässrigen Lösung von Natriumnitrit; hierbei entstand zuerst eine braunrote Färbung, aus welcher beim Erkalten das gelbe nitranilsaure Natron ausfiel.

Das gelbe Pulver wurde abfiltrirt, und das noch in Lösung gebliebene Salz durch Natronlauge gefällt.

Zur Reinigung desselben empfiehlt es sich sehr, das Natronsalz erst noch in das Barytsalz überzuführen, weil dieses in Wasser so gut wie unlöslich ist und daher gut ausgewaschen werden kann. Das Natronsalz erhält man dann nachher wieder durch Behandeln mit schwefelsaurem Natron.

R. Nietzki und Benkiser[1] erhielten nun durch partielle Reduction des nitranilsauren Natrons das Nitroamidotetraoxybenzol.

Die beste Ausbeute wurde dadurch erzielt, dass man 300 gr. Zinnchlorür in ungefähr 90 gr.

---

[1] Berl. Ber. XVIII, 499.

concentrirter Salzsäure auflöste und nachher mit etwa einem Liter Wasser verdünnte.

In diese Lösung wurden, nachdem noch ein paar Stückchen Eis hinzugefügt waren, nach und nach unter gutem Umrühren 100 gr. nitranilsaures Natron eingetragen und etwa 24 Stunden stehen gelassen.

Es schied sich hierbei ein ziemlich dicker Brei von schönen violetten Nadeln aus.

Nietzki und Benkiser[1] versetzten nun das eben beschriebene Product mit wenig verdünnter Salzsäure und fügten hierzu in der Kälte eine concentrirte Natriumnitritlösung. Die Flüssigkeit färbte sich unter starker Stickoxydentwicklung anfangs gelb, doch schied sich schon nach einiger Zeit ein Brei von langen, goldgelben Nadeln aus. Die Analyse ergab, dass hier das primäre Natriumsalz des Nitrodiazodioxychinons entstanden war. Denselben Körper erhielten sie durch Eintragen des Nitroamidotetraoxybenzols in mässig verdünnte Salpetersäure. Letzterer Bildungsweise bediente ich mich unter Anwendung folgender Mengenverhältnisse:

50 gr. der gutgetrockneten Substanz trug ich allmählich in 215 ccm Salpetersäure von 1,27 spec. Gew. ein, das Product schied sich nach einigem Stehen in der Eismischung in schönen, gelben Nadeln aus, die dann abgesaugt und weiter verarbeitet wurden.

---

[1] Berl. Ber. XVIII, 501.

Monochlornitrodioxychinonkalium:

$C_6O_2NO_2Cl(OK)_2$.

Bei der Darstellung der Nitranilsäure aus dem Chloranil wurde schon wiederholt bemerkt, dass neben dem sonst ganz hellgelb aussehenden nitranilsauren Kali ein schön rotgefärbter Körper auftrat.

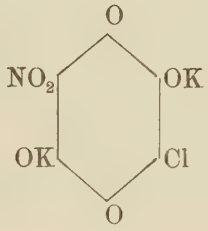
Das Auftreten dieses Körpers bei der Darstellung der Nitranilsäure ist jedenfalls der Grund, weshalb J. U. Nef das nitranilsaure Kali als rotes Salz beschreibt, während dasselbe in reinem Zustande ganz hellgelb aussieht.

Um die Natur dieser Substanz festzustellen, krystallisirte ich das nitranilsaure Natron, welches verhältnissmässig bedeutend schwerer löslich ist, als dieser Körper, mehrmals aus Wasser um.

Das Filtrat wurde dann auf dem Wasserbade concentrirt und fiel nun beim Erkalten der Flüssigkeit das rote Product in schönen, langen Nadeln aus.

Derselbe ist in heissem Wasser sehr leicht löslich und konnte daher auf diese Art gut gereinigt werden.

Die Analyse des durch öfteres Umkrystallisiren gereinigten Körpers ergab für ihn folgende Constitution:



0,2272 gr. Substanz gaben 0,2008 gr. Kohlensäure und 0,0036 gr. Wasser.

0,2062 gr. Substanz gaben bei 735 mm Bar. und bei 18° C. 9 ccm Stickstoff.

0,2886 gr. Substanz gaben 0,1694 gr. schwefelsaures Kali.

0,2090 gr. Substanz gaben 0,0978 gr. Chlorsilber.

Berechnet:	Gefunden:				
	I	II	III	III	
C = 24,4 %	24,08	—	—	—	%
H = —	0,17	—	—	—	%
N = 4,74 %	—	4,97	—	—	%
K = 26,44 %	—	—	26,29	—	%
Cl = 11,86 %	—	—	—	11,62	%.

Nitrodiazodioxychinon und Anilin.

Erhitzt man das obengenannte Product mit Anilin auf dem Wasserbade, oder vorsichtig auf freier Flamme, so entsteht unter starker Stickstoffentwicklung eine intensiv rote Flüssigkeit, aus der beim Erkalten, vollständiger aber auf Zusatz von Alkohol, sowohl rote als auch braune Krystalle ausfallen.

Das Auftreten der braunen Krystalle wurde theilweise dadurch vermieden, dass ich bei der Darstellung des roten Körpers weniger Anilin anwandte.

Durch mehrfach angestellte Versuche fand ich, dass bei Anwendung folgender Mengenverhältnisse die grösste Ausbeute erzielt wurde.

6 gr. des noch etwas feuchten Nitrodiazodioxychinons wurden in ungefähr 30 ccm Anilin eingetragen und unter stetem Umrühren auf der freien Flamme vorsichtig erhitzt.

Es trat hier alsbald ein heftiges Aufschäumen ein, das mich veranlasste, die Reaction sich selbst zu überlassen.

Erwärmte ich stärker, so zersetzte sich der Körper und man erhielt ein schmieriges Product.

Nachdem die rote Flüssigkeit nun ziemlich erkaltet war, fügte ich ungefähr das gleiche Volumen Alkohol, also in diesem Falle 30 ccm hinzu.

Bei dieser Operation fiel nun der rote Körper in schönen Nadeln aus, von den braunen Krystallen waren nur ganz geringe Spuren vorhanden.

Durch öfteres Umkrystallisiren aus Eisessig konnte das erstere Product von dem letzteren sehr gut getrennt werden, weil sich der braune Körper diesem Lösungsmittel gegenüber vollständig indifferent verhielt.

Der auf diese Weise ganz analysenrein erhaltene Körper gab folgende Resultate und konnte daraus nachstehende Bruttoformel aufgestellt werden:

$C_{30}H_{28}N_4O_4$ oder $C_{15}H_{14}N_2O_2$.

0,1540 gr. Substanz gaben 0,3976 gr. Kohlensäure und 0,0709 gr. Wasser.

0,2076 gr. Substanz gaben 0,5380 gr. Kohlensäure und 0,1006 gr. Wasser.

0,1638 gr. Substanz gaben bei 733 mm Bar. und bei 19° C. 16,2 ccm Stickstoff.

0,2484 gr. Substanz gaben bei 735 mm Bar. und bei 20° C. 24,4 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:				
	I	II	III	IV	
C = 70,86 %	70,39	70,66	—	—	%
H = 5,51 %	5,06	5,39	—	—	%
N = 11,02 %	—	—	11,14	11,12	%.

Den zweiten Körper, der ebenfalls bei dieser Reaction entstand, erhielt ich in grösserer Menge bei Anwendung eines Ueberschusses von Anilin

und Alkohol. Wie schon oben erwähnt, konnte man denselben durch Eisessig von dem erstgenannten leicht trennen.

Es wurde nun versucht, diesen Körper zu reinigen und fand man hierbei, dass er fast allen Lösungsmitteln gegenüber indifferent war und sich nur aus einer alkoholischen Anilinlösung umkrystallisiren liess.

Derselbe schied sich hier in kleinen, braunen Blättchen aus und zeigte dasselbe Verhalten, wie der vorherbeschriebene.

Dieses, auf vorhin angegebene Weise gereinigte Product, wurde der Analyse unterworfen und gab folgende Resultate, die auf beistehende Bruttoformel zurückgeführt wurden:

$$C_{36}H_{24}N_4O_{13}.$$

0,1768 gr. Substanz gaben 0,3870 gr. Kohlensäure und 0,0634 gr. Wasser.

0,1714 gr. Substanz gaben 0,3758 gr. Kohlensäure und 0,0598 gr. Wasser.

0,1212 gr. Substanz gaben bei 747 mm Bar. und bei 22° C. 8,6 ccm Stickstoff.

0,1840 gr. Substanz gaben bei 736,5 mm Bar. und bei 19° C. 12,8 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:				
	I	II	III	IV	
C = 60,00 %	59,67	59,80	—	—	%
H = 3,33 %	3,95	3,85	—	—	%
N = 7,77 %	—	—	8,11	7,92	%.

Nitrodiazodioxychinon und Hydroxylamin.

Kocht man eine wässrige Lösung von zwei Teilen Nitrodiazodioxychinon mit 1 Teil salzsaurem Hydroxylamin, so entsteht ein in schönen Nadeln krystallisirender Körper.

Dieser wurde, weil seine Analysen keine übereinstimmenden Resultate lieferte, mit Kaliumcarbonat in das Kalisalz übergeführt.

Dasselbe bildet auch gelbe Nädelchen und liess sich aus Wasser umkrystallisiren. Bei dieser Operation fand jedoch einmal eine heftige Explosion statt, welche den Kolben mit immenser Wucht zersprengte.

Das bei 100° C. getrocknete Product gab folgende Zahlen:

0,2572 gr. Substanz gaben 0,2440 gr. Kohlensäure und 0,0682 gr. Wasser.

0,1384 gr. Substanz gaben 0,0524 gr. schwefelsaures Kali.

0,1302 gr. Substanz gaben 0,0496 gr. schwefelsaures Kali.

Berechnet:	Gefunden:			
	I	II	III	
C = 26,42 %	25,85	—	—	%
H = 2,64 %	2,96	—	—	%
K = 17,15 %	—	17,15	17,05	%.

Dieselben stimmen mit den Resultaten der dem Silbersalz identischen Formel:

$$C_5H_6N_3O_5K$$

vollkommen überein.

Silbersalz.

Versetzt man die wässrige Lösung des Kalisalzes mit salpetersaurem Silber, so entsteht ein in schönen, gelben Nadeln ausfallender Körper.

Derselbe liess sich aus Wasser umkrystallisiren und ist sehr explosiv.

Die so genügend gereinigte Substanz wurde analysirt und gab folgende Zahlen, aus denen nachstehende Bruttoformel:

$$C_5H_6N_3O_5Ag$$

berechnet wurde:

0,1872 gr. Substanz gaben 0,1412 gr. Kohlensäure und 0,0436 gr. Wasser.

0,1624 gr. Substanz gaben 0,1184 gr. Kohlensäure und 0,0358 gr. Wasser.

0,1618 gr. Substanz gaben bei 751 mm Bar. und bei 19° C. 19,6 ccm Stickstoff.

0,1022 gr. Substanz gaben bei 737 mm Bar. und bei 21° C. 13 ccm Stickstoff.

0,2548 gr. Substanz gaben 0,1238 gr. Chlorsilber.

0,1890 gr. Substanz gaben 0,0916 gr. Chlorsilber.

Berechnet:

C = 20,34 %
H = 2,03 %
N = 14,23 %
Ag = 36,27 %.

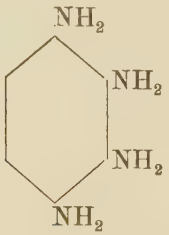
Gefunden:

		I	II	III	IV	V	VI	
C	=	20,56	19,89	—	—	—	—	%
H	=	2,56	2,40	—	—	—	—	%
N	=	—	—	14,06	14,39	—	—	%
Ag	=	—	—	—	—	36,57	36,50	%.

Es scheint hier, ähnlich wie bei der Bildung der Krokonsäure, ein Kohlenstoffatom abgespalten worden sein.

Zusammenstellung der Resultate.

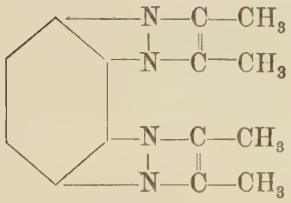
1) Dichinoyltetroxim liefert durch Reduction mit einer salzsauren Zinnchlorürlösung das benachbarte Tetramidobenzol, welches aus der Reductionsflüssigkeit nur durch Schwefelsäure und Alkohol als zweisäuriges Salz gefällt werden kann.



2) Durch Anwendung eines genügenden Ueberschusses von Schwefelsäure erhält man das viersäurige Sulfat:

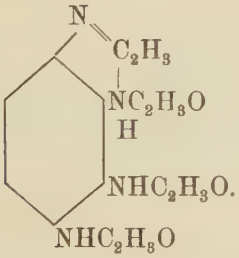
$$C_6H_2(NH_2)_4 2H_2SO_4.$$

3) Durch Einwirkung von Diacetyl auf eine schwachsalzsaure Lösung des Sulfates erhält man das Tetramethyldichinoxalin:



4) Als o-Diamin bildet es mit Rhodizonsäure und Brenztraubensäure Azine, mit Phosgengas einen Harnstoff, welche aber wegen ihrer Unlöslichkeit nicht gereinigt werden konnten.

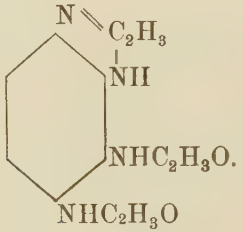
5) Durch Essigsäureanhydrid wird das Tetramidobenzol in ein Acelytderivat übergeführt, welches als eine triacetylirte Aethenylbase angesehen werden kann und ein Molecül Wasser enthält.



6) Die Diaethenylbase liefert ebenfalls ein Pikrat von folgender Formel:

$$C_{10}H_{10}N_4 2(C_6H_2(NO_2)_2OH).$$

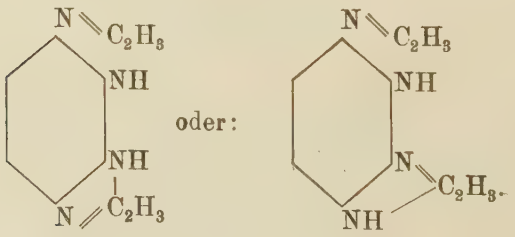
7) Durch Lösen des eben angeführten Körpers in verdünnter Salzsäure und Fällen mit Ammoniak entsteht eine Diacetylmonoaethenylbase:



8) Durch Einwirkung einer wässrigen, verdünnten Pikrinsäurelösung auf eine wässrige Lösung von Monoaethenyldiacetyltetramidobenzol entsteht ein gelbes Pikrat von der Formel:

$$C_{12}H_{14}N_4O_2.C_6H_2(NO_2)_3OH.$$

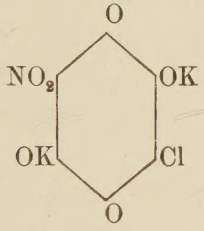
9) Durch Eindampfen des in 5) bezeichneten Acetylderivates mit verdünnter Schwefelsäure entsteht das Diaethenyltetramidobenzol:



10) Durch Einwirkung von Platinchlorid bildet das in 8) erwähnte Product ein Doppelsalz:

$$C_{10}H_{10}N_4(HCl)_2PtCl_4.$$

11) Bei der Darstellung der Nitranilsäure erhält man einen roten Körper, das Mononitrochlordioxychinonkalium als Zwischenprodukt:



12) Durch Einwirkung von Anilin auf Nitrodiazodioxychinon entsteht ein rotes Product von folgender Zusammensetzung:

$$C_{30}H_{28}N_4O_4.$$

13) Bei der Darstellung des in 13 erwähnten Körpers entsteht ein, in braunen Blättchen krystallisirendes Product von folgender Formel:

$$C_{36}H_{24}N_4O_{13}.$$

14) Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Nitrodiazodioxychinon entsteht ein oximähnlicher Körper, dessen Silbersalz nachstehende Zusammensetzung hat:

$$C_5H_6N_3O_6Ag.$$